

**DENSE LOW THERMAL EXPANSION CERAMICS, ITS PRODUCTION AND MEMBER FOR SEMICONDUCTOR PRODUCING DEVICE**

Patent Number: JP11209171  
Publication date: 1999-08-03  
Inventor(s): SECHI HIROHISA; SATO MASAHIRO; AIDA HIROSHI  
Applicant(s):: KYOCERA CORP  
Requested Patent: ☐ JP11209171  
Application Number: JP19980009720 19980121  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B35/195 ; H01L21/68  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain dense low thermal expansion ceramics almost free from voids.  
**SOLUTION:** Powdery starting material having a compsn. contg. 80-99 wt.% cordierite and 1-20 wt.% oxide of a rare earth element is compacted in a prescribed shape, sintered to  $\geq 90\%$  relative density and heat-treated at 900-1,400 deg.C in an atmosphere under  $\geq 100$  atm pressure to obtain the objective dense low thermal expansion ceramic having  $\leq 0.1\%$  porosity,  $\leq 5 \mu\text{m}$  max. void diameter and  $\leq 1 \times 10^{-6} / \text{deg.C}$  coefft. of thermal expansion at 10-40 deg.C. The ceramic is applied to parts for a semiconductor producing device such as a vacuum chuck for an exposure system and a stage position measuring mirror.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209171

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
C 0 4 B 35/195		C 0 4 B 35/16	A
H 0 1 L 21/68		H 0 1 L 21/68	N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-9720	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月21日	(72) 発明者	瀬知 啓久 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	佐藤 政宏 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	会田 比呂史 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 緻密質低熱膨張セラミックス及びその製造方法、並びに半導体製造装置用部材

(57) 【要約】

【課題】低熱膨張を有するとともに、ボイドが少ない緻密質な低熱膨張セラミックスを得る。

【解決手段】コージェライトを80～99重量%と、希土類元素酸化物を1～20重量%含有する組成の原料粉末を所定形状に成形後、相対密度90%以上に焼結し、さらに900℃～1400℃の温度で100気圧以上の加圧雰囲気中で熱処理して、気孔率が0.1%以下、最大ボイド径5μm以下、10～40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の緻密質低熱膨張セラミックスを得る。そして、この緻密質低熱膨張セラミックスを露光装置用真空チャック、ステージ位置測定ミラーなどの半導体製造装置用部品に適用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライトを80重量%以上含有し、気孔率が0.1%以下、最大ボイド径5 $\mu$ m以下、10 $\sim$ 40 $^{\circ}$ Cにおける熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C以下であることを特徴とする緻密質低熱膨張セラミックス。

【請求項2】 希土類元素を酸化物換算で1 $\sim$ 20重量%含有する請求項1記載の緻密質低熱膨張セラミックス。

【請求項3】 コージェライトを80重量%以上含有する原料粉末を所定形状に成形後、相対密度90%以上に焼結し、さらに900 $^{\circ}$ C $\sim$ 1400 $^{\circ}$ Cの温度で100気圧以上の加圧雰囲気中熱処理することを特徴とする緻密質低熱膨張セラミックスの製造方法。

【請求項4】 前記原料粉末が、希土類元素を酸化物換算で1 $\sim$ 20重量%含有する請求項3記載の緻密質低熱膨張セラミックスの製造方法。

【請求項5】 コージェライトを80重量%以上含有し、気孔率が0.1%以下、熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C以下の緻密質低熱膨張セラミックスからなることを特徴とする半導体製造装置用部材。

【請求項6】 希土類元素を酸化物換算で1 $\sim$ 20重量%含有する請求項5記載の半導体製造装置用部材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャックあるいは露光装置におけるステージや、ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部材、さらには半導体製造プロセスにおける各種治具などに適したコージェライトを主体とする低熱膨張セラミックスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、コージェライト系統結体は、低熱膨張のセラミックスとして知られており、フィルター、ハニカム、耐火物などに応用されている。このコージェライト系統結体は、一般には、コージェライト粉末、あるいはコージェライトを形成するMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>粉末を配合して、これに焼結助剤として、希土類元素酸化物や、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgOなどを添加し、所定形状に成形後、1000 $\sim$ 1400 $^{\circ}$ Cの温度で焼成することによって作製される（特公昭57-3629号、特開平2-229760号）。

【0003】 一方、LSIなどの半導体装置の製造工程において、シリコンウエハに配線を形成する工程において、ウエハを支持または保持するためのサセプタ、真空チャック、静電チャックや絶縁リングとしてあるいはその他の治具等として、これまでアルミナや窒化珪素が比較的安価で、化学的にも安定であるため広く用いられている。また、露光装置のXYテーブル等としても従来よりアルミナや窒化珪素などのセラミックスも用いられている。

【0004】 また、最近では、コージェライト等の低熱

膨張セラミックスを半導体製造装置用部品として応用することが特開平1-191422号や特公平6-97675号にて提案されている。特開平1-191422号によれば、X線マスクにおけるマスク基板に接着する補強リングとして、SiO<sub>2</sub>、インバーなどに加え、コージェライトによって形成しメンブレンの応力を制御することが提案されている。また、特公平6-97675号では、ウエハを載置する静電チャック用基盤としてアルミナやコージェライト系統結体を使用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、LSIなどにおける高集積化に伴い、回路の微細化が急速に進められ、その線幅もサブミクロンオーダーのレベルまで高精細化しつつある。そしてSiウエハに高精細回路を形成するための露光装置に対して高い精度が要求され、たとえば露光装置のステージ用部材においては100nm（0.1 $\mu$ m）以下の位置決め精度が要求され、露光の位置合わせ誤差が製品の品質向上や歩留まり向上に大きな影響を及ぼしているのが現状である。

【0006】 半導体製造装置用として一般に用いられてきたアルミナ、窒化珪素などのセラミックスは、金属に比べて熱膨張率が小さいものの、10 $\sim$ 40 $^{\circ}$ Cの熱膨張率はそれぞれ $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C、 $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}$ Cであり、雰囲気温度が0.1 $^{\circ}$ C変化すると数100nm（0.1 $\mu$ m）の変形が発生することになり、露光等の精密な工程ではこの変化が大きな問題となり、従来のセラミックスでは精度が低く、生産性の低下をもたらしている。

【0007】 これに対して、コージェライト系統結体は、熱膨張率が $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}$ C程度と、アルミナや窒化珪素に比較して熱膨張率が低く、上記のような露光精度に対する問題はある程度解決される。

【0008】 ところが、従来のコージェライトは緻密化が難しく、ボイドの多いものしか得られていない。そのため、露光装置の位置測定用ミラーや表面コーティングが必要な部材のように表面の平滑性が必要となる場合には、ボイド等の凹凸の存在は測距用レーザーの乱反射の原因となり、位置測定に致命的な問題となっていた。このようなボイドは、部材自体の相対密度が低いことによって引き起こされるものであることから、これらの部材に対しては材料の緻密性が要求されている。

【0009】 従って、本発明は、それ自体低熱膨張を有するとともに、ボイドの少ない緻密質の低熱膨張セラミックスとその製造方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、ステージ位置測定用ミラーをはじめとする表面コーティングが必要な部材の表面平滑性に優れた、緻密質な半導体製造用部材を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、コージェライトに希土類元素酸化物を所定の比率で添加した組成物を用いて作製した緻密体に、さらに高温加圧処理を行うことにより、低熱膨張特性を阻害することなく相対密度を高め、焼結体中のボイドを低減させることができることを見いだし、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の緻密質低熱膨張セラミックスは、コージェライトを80重量%以上含有し、気孔率が0.1%以下、最大ボイド径5 $\mu$ m以下、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とするものであり、かかるセラミックスの製造方法として、コージェライトを80重量%以上含有する原料粉末を所定形状に成形後、相対密度90%以上に焼結し、さらに900℃~1400℃の温度で100気圧以上の加圧雰囲気中で熱処理することを特徴とするものである。

【0012】さらに、本発明によれば、かかる緻密質低熱膨張セラミックスを半導体製造装置用部材として用いることを特徴とするものである。

【0013】なお、上記緻密質低熱膨張セラミックスにおいては、いずれも希土類元素を酸化物換算で1~20重量%含有することが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の低熱膨張セラミックスは、一般式 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコージェライトの複合酸化物を主体とするものである。このコージェライト結晶は、平均粒径が1~10 $\mu$ mの結晶粒子として存在する。このコージェライトは、焼結体中に80重量%以上、特に85重量%以上の割合で存在する。

【0015】また、この焼結体中には、副成分として希土類元素を酸化物換算で1~20重量%、特に5~15重量%の割合で含有することが望ましい。コージェライトが100重量%であっても、ある程度の緻密化が可能であっても、その焼成温度が高く、その焼成可能温度領域が $\pm 5^{\circ}\text{C}$ と非常に狭いために量産には不向きである。これに対して、希土類元素を1重量%以上含有すると、焼成時にコージェライトの成分と反応し、液相を生成することから焼結性を高める作用が発揮され、低温焼成化とともに、焼成可能温度領域を $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 程度まで広げることができるために量産性を高めることができる。従って、上記希土類元素量が1重量%よりも少ないと焼結性が低下し、20重量%を超えると熱膨張係数が大きくなり、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性が達成できない。

【0016】なお、セラミックス中に含有される希土類元素としては、Y、Yb、Lu、Er、Ce、Nd、Sm等が挙げられ、これらの中でも安価に入手できる点で、Y、Ybが好適に含まれる。

【0017】上記のようなセラミックスを作製するに

は、平均粒径が10 $\mu$ m以下のコージェライト粉末80~99重量%、特に85~95重量%に対して、平均粒径が10 $\mu$ m以下の希土類元素酸化物粉末を1~20重量%、特に5~15重量%の割合で添加する。上記の比率で各成分を配合した後、ボールミルなどにより十分に混合し、所定形状に所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押出し成形等により任意の形状に成形する。この時の成形体は、相対密度55%以上であることが望ましく、成形体密度が55%よりも低いと、その後の焼結過程で相対密度90%以上の緻密体を作製することが困難となる。

【0018】次に、上記のようにして作製した成形体を相対密度90%以上、好ましくは95%以上に焼成する。相対密度90%以上に緻密化するには、上記の組成からなる成形体を大気あるいは不活性ガス雰囲気中で1300~1450℃で1~10時間程度焼成することにより作製することができる。なお、この焼成にあたっては、成形体を炭化珪素質またはアルミナ質の匣鉢内に収納して焼成することが望ましい。

【0019】得られた焼結体にガス中、例えば $\text{N}_2$ 、Ar、Airなどのガスにより100気圧以上の加圧雰囲気中で熱処理する。次に、この加圧熱処理は、900~1400℃の温度範囲、好ましくは1100~1200℃で1~5時間程度行うことにより相対密度99.9%以上、気孔率0.1%以下、最大ボイド径5 $\mu$ m以下に緻密化することができる。つまり、処理温度が900℃よりも低いとボイドを低減することができず、1400℃を超えると試料の一部が熔融する。

【0020】なお、上記の高圧雰囲気中での熱処理を施す前の焼結体の相対密度が90%未満では、焼結体中の気孔中に高圧ガスがトラップされてしまい、その後の高圧雰囲気中での熱処理を施してもボイドを減少することができないためである。

【0021】上記のような製造方法によって最終的に、気孔率が0.1%以下、特に0.08%以下、最大ボイド径5 $\mu$ m以下、特に4.5 $\mu$ m以下の緻密質の低熱膨張のセラミックスを作製することができる。

【0022】なお、かかる低熱膨張セラミックスにおいては、気孔率が0.1%以下、最大ボイド径5 $\mu$ m以下、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性を満足することを条件に、上記のコージェライト成分および希土類元素化合物以外に、製造上の不可避的不純物や、焼結性や特性向上のために他の成分を含有してもよい。例えば、W、Mo、Ni、Fe、Zr、Sr等が挙げられる。

【0023】そして、かかる緻密質低熱膨張セラミックスは、半導体素子を製造する際に用いられる真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャックあるいは露光装置におけるステージや、ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部材、さらには半導体製造ブ

ロセスにおける各種治具などに好適に使用される。特に、そのセラミック表面に、コーティングが施されるような部材、例えば、真空チャック、ステージ位置測定用ミラーに最も好適に使用される。

【0024】かかる場合、セラミックスの表面に施されるコーティングとしては、TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)等が0.1~10μmの膜厚で被覆される。

【0025】このようなコーティングが施される部材においては、気孔率が0.1%以下、最大ボイド径5μm以下であることが必要であり、気孔率が0.1%を越えたり、最大ボイド径が5μmを越え、均質がコーティングが形成されず、半導体製造装置用部材に適さないためである。

【0026】

【実施例】純度99%以上、平均粒径が3μmのコージエライト粉末に対して、平均粒径が1μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>の各希土類元素酸化物粉末を表1および表2に示す割合で調合後、ボールミ\*

ルで24時間混合した。その後、この混合粉末を1t/cm<sup>2</sup>の圧力で金型成形して、相対密度58%の成形体を作製した。

【0027】そして、その成形体を炭化珪素質またはアルミナ質の匣鉢に入れて大気雰囲気中で表1、表2に示す温度で5時間焼成した。得られた焼結体に対してアルキメデス法によって相対密度を測定しその結果を表1、表2に示した。

【0028】上記の焼成後、さらに、表1、表2の条件で高圧雰囲気中で熱処理を1時間施した。なお、加圧処理条件を表1、表2のように変化させて実施して、種々のセラミックスを作製した。

【0029】得られたセラミックスを研磨し、3×4×15mmの大きさに研削加工し、このセラミックスの10~40℃までの熱膨張係数を測定した。また、室温でのボイド率を測定した。結果は表1、表2に示した。

【0030】

【表1】

試料 No.	組 成 (重量%)		焼成温度 (℃)	焼成後 相対密度 (%)	熱処理条件			気孔率 (%)	最大 ボイド径 (μm)	熱膨張率 ×10 <sup>-4</sup> /℃
	コージェライト	希土類酸化物			雰囲気	温度 (℃)	圧力 (atm)			
* 1	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	500	2000	2.0	10.0	0.3
2	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	900	2000	0.09	4.3	0.3
3	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	98.1	Ar	900	2000	0.03	4.1	0.5
4	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.8	Ar	900	2000	0.06	4.4	0.2
5	90	CeO <sub>2</sub> 10	1350	95.5	Ar	900	2000	0.1	3.9	0.5
6	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1150	2000	0.08	4.2	0.3
7	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	98.1	Ar	1150	2000	0.01	4.0	0.3
8	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.8	Ar	1150	2000	0.05	4.3	0.2
9	90	CeO <sub>2</sub> 10	1350	95.5	Ar	1150	2000	0.09	4.4	0.4
10	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1250	2000	0.08	2.0	0.3
11	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	98.1	Ar	1250	2000	0.01	1.8	0.3
12	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.8	Ar	1250	2000	0.05	1.6	0.2
13	90	CeO <sub>2</sub> 10	1350	95.5	Ar	1250	2000	0.09	1.5	0.4
14	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1350	2000	0.08	0.8	0.3
15	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	98.1	Ar	1350	2000	0.01	1.2	0.3
16	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.8	Ar	1350	2000	0.05	0.9	0.2
17	90	CeO <sub>2</sub> 10	1350	95.5	Ar	1350	2000	0.09	1.1	0.4
18	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1400	98.5	Ar	1400	2000	0.07	0.7	0.4
19	90	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1400	99.1	Ar	1400	2000	0.01	0.8	0.3
20	90	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1400	98.8	Ar	1400	2000	0.05	1.1	0.4
21	90	CeO <sub>2</sub> 10	1400	97.5	Ar	1400	2000	0.08	1.1	0.5
*22	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1450	2000	溶 融		

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0031】

【表2】

試料 No.	組成 (重量%)		焼成温度 (℃)	焼成後 相対密度 (%)	熱処理条件			気孔率 (%)	最大 ポイド径 (μm)	熱膨張率 ×10 <sup>-6</sup> /℃
	コージェライト	希土類酸化物			雰囲気	温度 (℃)	圧力 (atm)			
*23	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1150	50	1.2	18	0.3
24	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Ar	1150	100	0.1	4.9	0.3
25	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	98.1	Ar	1150	500	0.09	4.8	0.3
26	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.8	Ar	1150	1000	0.08	4.6	0.2
27	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1350	95.5	Ar	1150	1500	0.08	4.4	0.2
28	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	Air	1150	2000	0.07	4.3	0.3
29	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1375	97.5	N <sub>2</sub>	1150	2000	0.07	4.3	0.4
30	100	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0	1400	97.2	Ar	1150	2000	0.08	3.8	0.2
31	99	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1400	97.4	Ar	1150	2000	0.07	3.7	0.2
32	95	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	1375	97.8	Ar	1150	2000	0.07	4.2	0.3
33	86	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14	1375	97.7	Ar	1150	2000	0.07	4.1	0.5
34	82	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18	1375	97.5	Ar	1150	2000	0.07	4.0	0.8
35	80	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	1375	97.6	Ar	1150	2000	0.07	3.9	0.9
*36	75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25	1375	97.5	Ar	1150	2000	0.06	3.8	1.3
*37	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1250	80.2	Ar	1150	2000	4.5	30	0.4
*38	90	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1300	86.5	N <sub>2</sub>	1150	2000	3.2	20	0.4

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0032】表1、2にみられるように、本発明に基づき、コージェライトを80重量%以上含み、相対密度90%以上の焼結体を、100気圧以上の900～1400℃の条件で加圧処理することにより、相対密度の向上ならびに気孔率の低減化を図り、気孔率0.1%以下を達成し、相対密度が高くなる傾向が見られた。

【0033】しかし、高圧処理時の処理温度が1400℃を越える試料No.22では、試料の一部が溶融し、また、加圧処理温度が900℃よりも低い試料No.1は、気孔率が0.1%を越えるものであった。また、希土類元素酸化物の添加量が20重量%より多い試料No.36は、熱膨張係数が大きくなり、 $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の特性が達成できず、希土類元素酸化物量が1重量%未満の試料No.30では、特性上では問題ないものの、焼成可能温度領域が $\pm 5^\circ\text{C}$ と非常に狭いものであった。

【0034】さらに、高圧熱処理時の圧力が100気圧よりも低い試料No.23ではポイド率が低下せず気孔率

0.1%以下が達成されなかった。また、加圧前の相対密度が90%よりも低い試料No.37、38を使用すると、高温加圧処理後の気孔率が0.1%以下、最大ポイド径が5 $\mu\text{m}$ 以下にならなかった。

【0035】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低熱膨張セラミックスは、コージェライトの優れた低熱膨張特性を維持しつつ、ポイド率、即ち、相対密度を高めることができる。その結果、この低熱膨張セラミックスを高微細な回路を形成するためのウエハに露光処理を行うなどの半導体製造装置用部品、例えば、露光装置用真空チャック、ステージ用ミラーなどとして用いることにより、雰囲気温度変化に対しても寸法の変化がなく、また、部品表面の平滑性を向上させることができ、優れた精度が得られ、半導体素子製造の品質と量産性を高めることができる。